

4

30

Int. Cl. 2:

B 01 D 19/04

39 BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

DT 21 57 033 C 3

# Patentschrift 21 57 033

11

21

22

43

44

45

Aktenzeichen: P 21 57 033.2-43

Anmeldetag: 17. 11. 71

Offenlegungstag: 24. 5. 73

Bekanntmachungstag: 3. 3. 77

Ausgabetag: 27. 10. 77

Patentschrift stimmt mit der Auslegeschrift überein

30

Unionspriorität:

22 43 31

54

Bezeichnung: Verfahren zum Entschäumen wäßriger Systeme

73

Patentiert für: BASF AG, 6700 Ludwigshafen

72

Erfinder: Poschmann, Franz, Dr., 6703 Limburgerhof; Bergold, Wolfram, Dr.,  
6900 Heidelberg

56

Für die Beurteilung der Patentfähigkeit in Betracht gezogene Druckschriften:  
Nichts ermittelt

## Patentanspruch:

Verfahren zum Entschäumen wäßriger Systeme mittels Emulsionen, die C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkanole und/oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäureester zwei- oder dreiwertiger Alkohole, sowie bis zu 50%, bezogen auf das Gewicht der nichtwäßrigen Anteile, an Paraffinölen und/oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren als Entschäumer sowie an sich bekannte Zusätze an grenzflächenaktiven Stoffen anionischer, kationischer oder nichtionischer Art als Emulgatoren enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß man Emulsionen mit einer mittleren Teilchengröße der emulgierten wasserunlöslichen Stoffe von 4 bis 9 µ verwendet.

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zum Entschäumen wäßriger Systeme mit wäßrigen Emulsionen auf der Basis von üblichen technischen entschäumend wirkenden höheren Alkoholen, Fettsäuren, Fettsäureestern und/oder Paraffinen in Gegenwart von grenzflächenaktiven Substanzen als Emulgatoren, wobei die emulgierten Teilchen eine definierte Teilchengröße aufweisen.

Bei technischen Prozessen, insbesondere solchen, die in wäßrigen Medien ablaufen, treten in der Regel störende Schäume auf, die schon deshalb unerwünscht sind, da sie die Qualität der Endprodukte ungünstig beeinflussen bzw. die Geschwindigkeit des Prozesses verlangsamen oder auch Stoffverluste verursachen.

Da die Zahl und Art der unter Zuhilfenahme von Wasser durchgeführten Verfahren sehr groß ist, und da die Variation in der chemischen Zusammensetzung der anwesenden Stoffe praktisch unbegrenzt ist, liegt es auf der Hand, daß die Zahl und Art der bisher empfohlenen Schaumbekämpfungsmethoden und -mittel sehr groß ist.

Dieser Tatbestand findet seinen Niederschlag in einer außerordentlich umfangreichen Literatur, insbesondere Patentliteratur. Die Literatur ist den einschlägigen Fachleuten auf den entsprechenden Gebieten bekannt und bedarf daher keiner speziellen Erwähnung; sie soll im folgenden summarisch abgehandelt werden.

Als Rohstoffe für entschäumend wirkende Substanzen wurden bisher praktisch alle verfügbaren hydrophoben bzw. nur schwach hydrophilen organischen Verbindungen verwendet. Man findet sowohl chemisch einheitliche Produkte als auch Produktgemische in den verschiedensten Zusammenstellungen. Es gibt reine organische Substanzen für sich allein oder im Gemisch wie auch solche organische Stoffe in wäßriger Emulsion. Auch werden organische Lösungsmittel, die mit Wasser mischbar sind, häufig mitverwendet mit dem Ziel, eine gute Verteilung der zu emulgierenden Stoffe zu erreichen. Außerordentlich häufig enthalten derartige entschäumend wirkende Substanzen Emulgatoren ionischer oder nichtionischer Art. Derartige Emulgatoren sind in der Technik als grenzflächenaktive Substanzen bekannt. Sie bewirken eine spontane Verteilung der hydrophoben Grundkomponenten. Um zu wirtschaftlich wirksamen Produkten zu kommen, werden sehr häufig Emulgatoren für Emulsionen vom Typ Wasser-in-Öl verwendet, da diese selbst meistens entschäumende Eigenschaften haben, während dies bei den

Emulgatoren, die Emulsionen des entgegengesetzten Aufbaues, Öl-in-Wasser, verursachen, nicht der Fall ist. Nichtionogene Emulgatoren werden häufig bevorzugt, da sie ein relativ niedriges Schaumvermögen haben und somit auch in die daraus resultierenden Öl-in-Wasser-Emulsionen als entschäumend wirkende Komponenten eingesetzt werden können.

Die technische Literatur über die Fabrikation von Entschäumern ist nicht selten dadurch gekennzeichnet, daß nur spezielle Kompositionen für spezielle Schaumprobleme beschrieben werden. Dies ist insofern verständlich, als man die große Zahl der Variablen in Betracht ziehen muß, die von Einfluß sein können. Die entschäumenden Eigenschaften und die Schaumeigenschaften der Substrate selbst hängen z. B. von der Temperatur, dem pH-Wert, anwesendem Fremdstoff und Verunreinigungen sowie der Art der Wasserführung, der Strömungsgeschwindigkeit der offenen oder geschlossenen Behälter von Gefäßen, Rohrleitungen etc. ab. Hier begegnet man häufig scheinbaren Widersprüchen, indem z. B. zwei vermeintlich identisch nebeneinander getrennt laufende Anlagen sich bezüglich Schaumentwicklung völlig unterscheiden. Vom Standpunkt der Schaumverhüterlieferanten ist ein solcher Zwang zur Entwicklung von Sonderprodukten nicht wünschenswert. Die Industrie erstrebt vielmehr möglichst vielseitig anwendbare Kompositionen, um schließlich den Betrieb im allgemeinen zu vereinfachen und nicht zuletzt, um auch möglichst große Partien produzieren zu können.

Die Aufgabe, die der vorliegenden Erfindung zugrunde lag, bestand darin, ein Verfahren zur Entschäumung wäßriger Systeme zu entwickeln, das nicht nur für spezielle Zwecke, sondern möglichst universell anwendbar ist, wobei die nötigen Zubereitungen möglichst wohlfeil und in großen Mengen herstellbar sind und die vor allem auch bei sparsamster Anwendung einen maximalen Nutzeffekt bewirken.

Es hat sich gezeigt, daß Entschäumerkompositionen, die auf wäßrigen Emulsionen beruhen, die auf synthetischen oder natürlichen Fettalkoholen, Fettsäureestern, gegebenenfalls Fettsäuren und Paraffinen sowie oberflächenaktiven Substanzen aufgebaut sind, bereits in einer relativ großen Zahl von Prozessen, bei denen eine Schaumbildung in Betracht gezogen werden muß, günstige Eigenschaften zeigen.

Willkürliche Gemische der genannten Substanzen zeigen jedoch, wenn sie in Wasser emulgiert sind, nicht in jedem Fall die gewünschte entschäumende Wirkung.

Es wurde nun ein Verfahren zum Entschäumen wäßriger Systeme mit wäßrigen Emulsionen gefunden, die C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkanole und/oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäureester zwei- bis dreiwertiger Alkohole sowie bis zu 50%, bezogen auf das Gewicht der nichtwäßrigen Anteile, an Paraffinöl und/oder C<sub>12</sub>- bis C<sub>22</sub>-Fettsäuren als Entschäumer sowie an sich bekannte Zusätze an grenzflächenaktiven Stoffen anionischer, kationischer oder nichtionischer Art als Emulgatoren enthalten, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Emulsionen mit Teilchengrößen der emulgierten wasserunlöslichen Stoffe von 4 bis 9 µ verwendet.

Ausgangsprodukte zur Herstellung der in Betracht kommenden Emulsionen sind natürliche oder synthetische geradkettige höhere Alkohole oder Alkoholgemische mit 12 bis 22 Kohlenstoffatomen. Diese Alkohole können einzeln oder im Gemisch zur Anwendung gelangen und werden z. B. durch Vertreter, wie Myristylalkohol, Cetylalkohol, Stearylalkohol, sowie

21 57 033

synthetische Alkohole, wie die nach der Ziegler-Synthese durch Oxydation von Aluminiumalkylen erhältlichen C<sub>14</sub>- bis C<sub>16</sub>-, C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-, C<sub>18</sub>- bis C<sub>20</sub>- und C<sub>20</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole mit unverzweigter Kohlenstoffkette sowie die nach der bekannten Oxo-Synthese erhältlichen C<sub>14</sub>- bis C<sub>22</sub>-Alkohole bzw. Alkoholgemische repräsentiert.

Außerdem sind als Ausgangsprodukte zusätzlich Fettsäureester, die die Alkohole auch ganz ersetzen können, zwei- oder dreiwertiger Alkohole zu nennen. Die Fettsäuren, die den Estern zugrunde liegen, sind solche, die 12 bis 22 Kohlenstoffatome aufweisen und von denen Laurylsäure, Myristylsäure, Palmitinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure und Behensäure zu nennen sind. Vorzugsweise kommen Palmitin- und Stearinsäure in Betracht. Die als Veresterungskomponente in Betracht zu ziehenden Alkohole sind zwei- oder dreiwertig und sind in bevorzugtem Maße Äthylenglykol oder Glycerin. Außerdem sind auch Glykolester und Diglyceride der genannten Fettsäuren im erfindungsgemäßen Sinne als wesentliche Komponenten in Betracht zu ziehen.

Die Alkohole und/oder Fettsäureester sind vorzugsweise zu mindestens 50% in den Emulsionen enthalten, wobei sich die Prozentzahlen auf das Gewicht der nichtwäßrigen Anteile beziehen.

Gegebenenfalls können zur Verbesserung der Eigenschaften noch bis zu 50% an reinen Fettsäuren oberer Definition und/oder an Paraffinölen in den Emulsionen enthalten sein. Unter Paraffinölen versteht man im erfindungsgemäßen Sinne solche, wie sie in der Literatur als solche definiert sind. Es erübrigt sich daher eine nähere Definition, da sämtliche flüssigen Paraffinöle unterschiedlichster Herkunft für den erfindungsgemäßen Zweck geeignet sind, soweit deren Siedepunkt 350°C nicht überschreitet und soweit deren Festpunkt nicht über 40°C liegt.

Die genannten Alkohole bzw. die genannten Fettsäureester können grundsätzlich allein zur Herstellung der Emulsion verwendet werden. Es ist jedoch zweckmäßig, wenn eine Mischung oben genannter Definition verwendet wird, da naturgemäß damit noch bessere Wirkungen als Entschäumer zu erzielen sind, da — wie bereits weiter oben bemerkt — diese Kompositionen schon von sich aus die beste Garantie geben, eine möglichst günstige Breitbandwirkung zu erzielen.

Zur Herstellung der Emulsionen werden die üblichen grenzflächenaktiven Stoffe anionischer, kationischer oder nichtionischer Art verwendet. Bevorzugt werden aber anionische und nichtionische grenzflächenaktive Stoffe eingesetzt, von denen vor allem Natrium- oder Ammoniumsalze höherer Fettsäuren, wie Ammoniumoleat oder -stearat, oxalkylierte Alkylphenole, wie p-Isocetylphenol mit 25 Mol Äthylenoxid, oxäthylierte ungesättigte Öle, wie z. B. 40fach oxäthyliertes Ricinusöl, 80fach oxäthylierter Spermlalkohol oder ein mehrfach, vorzugsweise 8- bis 10fach, oxäthylierter C<sub>12</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol, zu nennen sind.

Das Stoffgemisch wird in an sich bekannter Weise mit Wasser, zweckmäßigerweise mit 50 bis 80% an Wasser, bezogen auf das Gewicht der Emulsion, vermischt, wobei diese Vermischung so vorzunehmen ist, daß die Teilchengröße 4 bis 9 µ, vorzugsweise 5,5 bis 7,5 µ, beträgt. Die Technik des Emulgierens gehört zum Gemeingut der einschlägigen Fachleute, so daß einfache Vorversuche unschwer zu der geforderten Teilchengröße führen. Zweckmäßig erreicht man dies z. B. durch geeignete Rührgeschwindigkeiten, wobei diese von der

Art der zu emulgierenden Komposition abhängen.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden wäßrigen Emulsionen haben eine vielseitige technische Anwendung gefunden, und zwar bei sämtlichen Arbeitsabläufen, bei denen mit der Entstehung starker Schäume gerechnet werden muß. Ein überragendes Anwendungsgebiet für das neue Verfahren ist jedoch die Papierindustrie, vor allem wenn es sich bei der Herstellung von Papier um die Entschäumung von Papierfaser-Suspensionen und um die Herstellung von Papierstreichmassen handelt.

Zur Entschäumung der wäßrigen Systeme werden die Emulsionen den zu entschäumenden Flüssigkeiten zweckmäßig in einer solchen Menge zugesetzt, daß auf 100 Teile schaumbildende Substanz ca. 0,02 bis 0,5, vorzugsweise 0,05 bis 0,3, Teile erfindungsgemäß zu verwendende Emulsion kommen. Unter Teilen sind Gewichtsteile zu verstehen. Als »schaumbildende Substanz« sind im Rahmen dieser Erfindung die nichtwäßrigen Anteile einer schäumenden Flüssigkeit zu verstehen, die infolge ihrer physikalischen Eigenschaften die Bildung von Schäumen verursachen. Dazu gehören z. B. reines Casein, Papierfasern in feiner Zerteilung, Papierstreichfarben, Hefeteilchen oder biologischer Klärschlamm.

Die genannten Arbeitsgebiete zeigen deutlich, daß die erfindungsgemäßen Emulsionen völlig unabhängig von den pH-Werten der zu entschäumenden Flüssigkeiten sind, da bekanntlich z. B. eine Papierfaser-Suspension pH-Werte von unter 5 und eine Papierstreichmasse von meistens über 10 aufweist, so daß an sich zu erwarten war, daß die Emulsionen verschiedene Wirkungen in bezug auf Schaumdämpfung aufweisen würden. Daß dies nicht der Fall ist, zeigt allein schon an diesen beiden bevorzugten Arbeitsgebieten die überragende Breitbandwirkung der erfindungsgemäß anzuwendenden Emulsionen.

Der technische Fortschritt des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß man mit geringeren Zusätzen eines Entschäumers auskommt. Man erreicht dadurch eine geringere Abwasserbelastung. Das erfindungsgemäße Verfahren bietet auch in der Papierindustrie Vorteile, weil infolge geringerer Schaumverhütungskonzentrationen die Papierleimung kaum beeinflusst wird.

Anhand ausgewählter Beispiele sollen das Verfahren und die Wirkung der erfindungsgemäßen Emulsionen beschrieben werden, ohne daß jedoch die Wirkung auf anderen Gebieten deshalb nicht weniger gut zu beobachten ist.

#### Beispiel 1

Es wurde ein Entschäumer als wäßrige Emulsion mit einem Festgehalt von 40% aus folgenden Komponenten hergestellt:

35 Teile C<sub>16</sub>-Alkohol  
5 Teile C<sub>15</sub>-Paraffin  
3 Teile Weißöl (Paraffingemisch)  
2 Teile Stearinsäureoxäthylat  
(10 Mol Äthylenoxid pro Mol Stearinsäure)

Die Emulsion hatte eine durchschnittliche Teilchengröße von 5 bis 8 µ. Bei einem Umpumpversuch von 6 Liter einer 20%igen stark schäumenden Caseinlösung in einer Apparatur, wie sie in »Das Papier« 15 (1961), 295 bis 301, beschrieben ist, wurde eine Schaumfläche von nur 115 cm<sup>2</sup> bei einer Anwendung von 0,3%

21 57 033

5

Emulsion, bezogen auf Casein, erhalten. Eine gleiche Prüfung unter Verwendung von 0,3% eines flüssigen Entschäumers auf Basis Ölsäureoxäthylat mit 3 Mol Äthylenoxid (Teilchengröße  $> 10 \mu$ ) ergab eine Schaumfläche von bereits 950 cm<sup>2</sup>. Ein Null-Versuch in dieser Apparatur mit der gleichen Caseinlösung ergab 2012 cm<sup>2</sup> Schaumfläche. Die Umpumpzeit betrug 3 Minuten.

## Beispiel 2

## Eine Emulsion der Zusammensetzung

30 Teile C<sub>18</sub>-Alkohol  
10 Teile Spindelöl (Paraffinöl)  
4 Teile eines mit 40 Mol Äthylenoxid  
oxäthylierten Ricinusöls und  
56 Teile Wasser

wurde mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von 6 bis 7  $\mu$  hergestellt. Diese Emulsion wurde anschließend weiter homogenisiert, bis die durchschnittliche Teilchengröße nur noch 2 bis 3  $\mu$  betrug. Bei der Prüfung einer schäumenden Papierfaserstoff-Suspension (20 l) aus Altpapier mit der Stoffdichte von 0,1% in der obigen Apparatur wurde ein Schaum-Null-Wert von 1750 cm<sup>2</sup> erhalten. Mit 10 mg (0,05%, bezogen auf trockenen Stoff) der Emulsion mit einer Teilchengröße von 6 bis 7  $\mu$  konnte der Schaumwert auf 215 cm<sup>2</sup> gedrückt werden; mit 10 mg der Emulsion gemäß dem vorliegenden Beispiel wurde dagegen eine Schaumfläche von 695 cm<sup>2</sup> erzielt. Die Umpumpzeit bei diesem Versuch betrug 5 Minuten.

## Beispiel 3

## Es wurde eine Emulsionspaste der Zusammensetzung

25 Teile C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol  
mit unverzweigter Kohlenstoffkette  
15 Teile Stearinsäure  
5 Teile Spermylfettalkohol  
mit 25 Mol Äthylenoxid und  
55 Teile Wasser durch Homogenisierung bei 70°C  
hergestellt. Die durchschnittliche Teilchengröße betrug 4 bis 7  $\mu$ .

Eine stark schäumende Streichfarbe (Wassergehalt 50%) der Zusammensetzung 100 Teile Streichclay, 0,3 Teile eines Polyacrylats, 0,15 Teile Natriumhydroxid, 4 Teile Casein und 11 Teile einer wäßrigen Dispersion auf Basis Acrylsäure/Methacrylat wurde auf einer Flasche mit 15 Liter Inhalt (Menge der Streichfarbe 4 Liter) umgepumpt. Innerhalb kurzer Zeit (2 Minuten) war bei einer Pumpgeschwindigkeit von 5 Liter/Minute das Leervolumen in der Flasche mit Schaum angefüllt. Mit 1 g der obigen Emulsion konnte die Schaumentwicklung bei nur 2 Liter Schaumvolumen stationär gehalten werden.

## Beispiel 4

In einem Sulfitzellstoffbetrieb konnte die Zellstoffsorrierung nur durch Mitverwendung von Entschäumern störungsfrei arbeiten. In Abwesenheit von solchen Hilfsmitteln konnten die Eindicker die erforderliche Eindickleistung nicht erreichen, da Schaumblasen in der Faserstoff-Suspension den Wasserdurchgang durch die Eindickersiebe behinderten. In der Folge wurden die Sammelbüten unter den Eindickern überlastet und liefen häufig über. Der Betrieb verwendete zunächst eine steife Emulsionspaste aus

6

5 Teilen Fettsäure (Stearinsäure)  
25 Teilen Stearinsäureoxäthylat  
70 Teilen Wasser

als Schaumdämpfer. Diese Paste mußte vorher mit heißem Wasser auf 2% verdünnt werden, was mit einem erheblichen Arbeitsaufwand verbunden war. Es resultierte eine Teilchengröße von  $> 10 \mu$ . Um den Schaum in dem erforderlichen Maße zu dämpfen, mußte 0,21% der Emulsion (= 0,07% Festprodukt), bezogen auf Zellstoff, zugesetzt werden, ohne daß dadurch eine optimale Schaumdämpfung erzielt wurde.

Hingegen konnte mit niedrigviskoser kaltverdünnbare Emulsion aus

20 Teilen C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Fettalkohol  
2 Teilen Ammoniumstearat  
78 Teilen Wasser,

die eine mittlere Teilchengröße von 5  $\mu$  hatte, eine ausgezeichnete Schaumdämpfung bei einem Zusatz von 0,1% (= 0,022% fest) erreicht werden. Der schaumdämpfende Effekt zeigte eine ausreichende Nachwirkung, so daß auch im Vorfluter kein Schaum mehr sichtbar wurde, was vorher nicht der Fall gewesen war.

## Beispiel 5

Bei der Verhefung einer sauren Molke mit *Torula utilis* entstand während der Belüftung der Gärbütte eine starke Schaumentwicklung, die mit den üblichen Maßnahmen nicht niedergeschlagen werden konnte. Um das Überlaufen zu verhindern, mußte ein Schaumbekämpfungsmittel zugesetzt werden, und zwar in relativ niedriger Dosierung, um das Hefewachstum nicht zu beeinträchtigen. Eine Emulsion aus

28 Teilen Speisetalg  
12 Teilen Laurylalkohol  
3 Teilen Ammoniumoleat  
67 Teilen Wasser

mit einer Teilchengröße von 4 bis 6  $\mu$  zeigte bei 0,3% Zusatz (0,1% fest gerechnet) eine gute Verträglichkeit mit der Hefe als auch die erwünschte Schaumdämpfung. Eine feinteiligere Emulsion von 2 bis 3  $\mu$  war auch bei Zusätzen von 0,6% (= 0,2% fest gerechnet) unwirksam.

## Beispiel 6

In einer biologischen kommunalen Kläranlage, bei der das zu klärende Wasser ca. bis zu 1% Gehalt an Klärschlamm aufwies, traten im Belüftungsbecken häufig Schaumberge auf, die insbesondere bei stürmischem Wetter verblasen wurden und zu Unzuverlässigkeiten mit den Anliegern führten. Diese Störungen konnten mit einer Emulsion aus

26 Teilen C<sub>16</sub>- bis C<sub>18</sub>-Alkohol  
4 Teilen Paraffinöl  
5 Teilen Ölsäureoxäthylat mit 8 Mol Äthylenoxid  
65 Teilen Wasser

und einer Teilchengröße von durchschnittlich 6  $\mu$  erfolgreich bekämpft werden, indem eine 1%ige Verdünnung dieser Emulsion dem Beckeneinlauf beim Auftreten von Schaum in einer Menge von 5 ccn/m<sup>3</sup> zugesetzt wurde. Hierbei trat eine auffällige Änderung der Schaumstruktur in Erscheinung. Der vorher kleinblasige hartnäckige zusammenhängende Schaum

BEST AVAILABLE COPY

21 57 033

7

wurde in der Blasenstruktur inhomogen. Die großen Blasen zerfielen rasch, wodurch der Zusammenhalt und die Stabilität zerstört wurden. Wenn die Teilchengröße jedoch auf durchschnittlich  $3\ \mu$  verringert wurde, mußte die 3- bis 4fache Menge an Emulsion zugesetzt werden, um einen annähernd gleichwertigen Effekt zu erzielen. 5